


**Derwent Data  
Available on Delphio**

IP Listings Prior Art Derwent Advanced Boolean Number

Search Login Register Order Form Shopping Cart Premium Features



**JP6328643A2:EASILY ADHESIVE LAMINATED FILM**

[View Images \(1 pages\)](#) | [View INPADOC only](#) | [Derwent Record...](#)

---

Country: **JP Japan**

Kind:

Inventor(s): **MIURA SADAMI  
FUKUDA MASAYUKI**

Applicant(s): **TEIJIN LTD**  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Issued/Filed Dates: **Nov. 29, 1994 / May 26, 1993**

Application Number: **JP1993000124017**

IPC Class: **B32B 27/36; B29C 55/12; C08J 7/04; B29K 67/00;**

Abstract:

**Patent Plaques**

**Purpose:** To improve adhesive strength to ink or magnetic paint by laminating a polyester B layer made of a specific ingredient, and a compound ingredient and having specific value on one or both surfaces of a polyester A layer made of a specific ingredient, and a compound ingredient and having specific value and biaxially orienting it.

**Constitution:** A polyester A layer is formed of a dicarboxylic acid ingredient containing 70mol% or more of terephthalic acid and/or naphthalenedicarboxylic acid and a dihydroxy compound ingredient. This polyester has a melting point of 210-330°C and a secondary transition point of 60-200°C. A polyester B layer is formed of a dihydroxy compound containing a dicarboxylic acid and an alkylene oxide additive of bisphenol or hydrogenated bisphenol. Its melting point is 100-270°C, its secondary transition point is 15-200°C, and its crystal melting heat is 5cal/g or less. The polyester B layer is laminated on one or both surfaces of the polyester A layer, for example, by a co-extruding method, followed by biaxial orientation to give an oriented film.

**COPYRIGHT:** (C)1994,JPO

Family: [Show known family members](#)

Other Abstract Info: **DERABS C95-048484 DERC95-048484**

Foreign References: **No patents reference this one**

**BI 000874**

<http://www.delphion.com/details?&pn=JP06328643A2>

4/10/2001

**BEST AVAILABLE COPY**

## EASILY ADHESIVE LAMINATED FILM

PUB. NO.: 06-328643 [\*JP 6328643\* A]  
PUBLISHED: November 29, 1994 (19941129)  
INVENTOR(s): MIURA SADAMI  
                  FUKUDA MASAYUKI  
APPLICANT(s): TEIJIN LTD [000300] (A Japanese Company or Corporation), JP  
                  (Japan)  
APPL. NO.: 05-124017 [JP 93124017]  
FILED: May 26, 1993 (19930526)

## ABSTRACT

PURPOSE: To improve adhesive strength to ink or magnetic paint by laminating a polyester B layer made of a specific ingredient, and a compound ingredient and having specific value on one or both surfaces of a polyester A layer made of a specific ingredient, and a compound ingredient and having specific value and biaxially orienting it.

CONSTITUTION: A polyester A layer is formed of a dicarboxylic acid ingredient containing 70mol% or more of terephthalic acid and/or naphthalenedicarboxylic acid and a dihydroxy compound ingredient. This polyester has a melting point of 210-330 deg.C and a secondary transition point of 60-200 deg.C. A polyester B layer is formed of a dihydroxy compound containing a dicarboxylic acid and an alkylene oxide additive of bisphenol or hydrogenated bisphenol. Its melting point is 100-270 deg.C, its secondary transition point is 15-200 deg.C, and its crystal melting heat is 5cal/g or less. The polyester B layer is laminated on one or both surfaces of the polyester A layer, for example, by a co-extruding method, followed by biaxial orientation to give an oriented film.

卷之三

**BEST AVAILABLE COPY**

## ④公開特許公報 (A)

昭63-28643

④Int.Cl.  
B 32 B 27/30

検別記号 101 厅内整理番号 8115-4F

④公開 昭和63年(1988)2月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

④発明の名称 熱可塑性樹脂複層体

④特 願 昭61-171795

④出 願 昭61(1986)7月23日

④発明者 岡本 薫 富山県魚津市新金屋1-9-11

④発明者 放生 典久 富山県富山市岩瀬白山町70

④出願人 日本カーバイド工業株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

類別被覆用被覆材料、が特開昭55-118858  
号に提出されている。

しかし、上記提案の熱可塑性樹脂薄膜シートに用いる材質に関しては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミドを好適とするものであり、今日、屋内・屋外の一般化粧材等に要望される高さの難燃性(UL規格: V-2等級以上)および繊細な模様等の印刷も可能な高さの印刷性の点においてまだ不十分である。更に、木板、模様板、金属板、チップボード等の支持体に該被覆用被覆材料を接着させた場合や、二次加工等をする場合には、支持体との接着強度に劣り、しばしば剥離する等の問題が生ずるほかに、耐候性や耐汚染性の問題が生ずるため、支持体の材質によって特別の工夫を要するなどの欠点がある。

また、該提案における接着力としては、フッ素樹脂フィルム上に該接着力溶媒を塗布し、溶媒除去後、高溫加熱ロールを用いて熱可塑性樹脂

の優れた特性を十分に發揮させながら、從来のフッ素樹脂フィルムの材質の欠点であつた高さの難燃性、柔軟性、印刷性、耐候性、耐汚染性、等を解決し、更に、表面層と基材を容易に且つ強固に接着せしめた熱可塑性樹脂複合体を提供することを目的とするものである。

[問題点を解決するための手段]

本発明は次の構成を有する。すなわち、

複合含有量60~70重量%、比粘度0.18~0.40の後塗装化塩化ビニル樹脂を主成分とする厚さ50~350μのシートを基材とする、該基材上に表面層として厚さ5~40μのフッ素系共重合樹脂フィルムを、該溶媒を介して接着してなることを特徴とする熱可塑性樹脂複合体である。

以下、本発明を詳細に述べる。

本発明でいう後塗装化塩化ビニル樹脂とは、塩化ビニル単独樹脂のほかに、塩化ビニルと共に重合し得る15重量%以下、軽々しくは10重量%以下、特に軽々しくは5重量%以下の単独

シートと接着せしめる方法を好適とするもので、このような加熱によつて重合する場合、高材フィルムに寸法変化が起りやすい欠点がある。

なお、該提案における、エチレン・テトラフルオロエチレン系共重合体、エチレン・クロロトリフルオロエチレン系共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン・バーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、ポリフルオロ化ビニル、ポリフルオロビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂フィルムの中には、押出、カレンダー加工が可能な熱成形法でフィルムに成形できないフィルム成形上の困難性があるほかに、極めての非延展性を有するため、コロナ放電処理等の高さの表面改質を行つても、なお満足すべき延展性が待望の欠点がある。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明は、表面層として設けるフッ素樹脂フィルムの有する、耐汚染性、耐候性、耐候性等

体との共重合樹脂およびこれらのブレンド樹脂を包含する塩化ビニル系樹脂を、液相法、気相法等の公知の方法で後塗装化して得られる樹脂をいい、塩化ビニルと共重合し得る単量体として、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラクリル酸ビニル等のビニルエステル類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；ジブチルマレート、ジエチルマレート等のマレイン酸エステル類；ジブチルスマレート、ジエチルスマレート等のスマール酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルオクチルエーテル等のビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル類；エチレン、プロピレン、ローブチル等のオレフィン類；塩化ビニリデン、臭化ビニル等の塩化ビニル以外のハログン化ビニリデン類またはハログン化ビニル類；等を挙げることができる。

上記せる接着変化塩化ビニル樹脂は、塩素含有量 (JIS-K-5634基準) が 6.0 ~ 7.0 重量% で比粘度が 0.18 ~ 0.40 (JIS-K-6721 基準) である必要がある。

塩素含有量が 6.0 重量% 未満では、本発明の熱可塑性樹脂樹脂体に高度の堅脆性および印刷適性を付与することが困難化する以外に、接着剤を介して接着されるフッ素系共重合樹脂フィルムとの強固な接着力が得難くなる傾向があり好ましくなく、また、7.0 重量% を越えては樹脂の剛性が大きくなりすぎるので、熱可塑性樹脂樹脂体を曲面加工する際など熱型や白化等が生じやすくなり好ましくない。

更に、比粘度が 0.18 未満では耐候性が低下する傾向を示し好ましくなく、一方、0.40 を越えては樹脂の成形加工が困難化し好ましくない。

基材として要望される、高度の堅脆性および印刷適性、強固なフッ素系共重合樹脂フィルムとの接着性、耐候性、寸法安定性、耐油性等

、ステレン共重合体)、MCS (メタルメタクリレート・塩素化ポリエチレン・ステレン共重合体)、EPR (エチレン・プロピレンゴム)、ACM (アクリルゴム)、CPE (塩素化ポリエチレン)、PU (ポリウレタン樹脂)、塩化ビニル樹脂、等を例挙することができる。

これらの樹脂の中でも、基材シートの耐候性等の改善に優れた性能を発揮する、MBS、ABS および AS よりなる群から選ばれた一種または二種以上の樹脂を、接着変化塩化ビニル樹脂 1.00 重量% に対して 5 ~ 20 重量% を配合するのが好ましく、特に 5 ~ 15 重量% で MBS を配合するのがよい。

安定剤としては、例えば三塩基性硬脂酸、塩基性亜鉛硬脂、二塩基性フタル酸鉛、三塩基性マレイン酸鉛、グリカガル共沈けい酸鉛、鉛白、等の鉛系安定剤；例えばジブチル錫マレート系、ジブチル錫ラクレート系、ジオクタル錫カルボキシレート系、ジブチル錫メルカプト系、ジーローオクタル錫マレートポリマー系、メチ

の酸系から、塩素含有量が 6.3 ~ 6.6 重量% で比粘度が 0.20 ~ 0.21 のほどは接着変化塩化ビニル樹脂の使用が特に好ましい。

本発明でいう接着変化塩化ビニル樹脂を主成分とするとの「主成分」とは、接着変化塩化ビニル樹脂 1.00 重量% に対して、他の配合成分が 4.0 重量% 以下、好ましくは 3.5 重量% 以下であることを意味する。

接着変化塩化ビニル樹脂に配合することができる他の成分としては、接着変化塩化ビニル樹脂以外の樹脂、安定剤、着色剤、光吸收剤、紫外線吸収剤、抗酸化剤、可塑剤、等を挙げることができる。

上記の接着変化塩化ビニル樹脂以外の樹脂としては、例えば、MBS (メタルメタクリレート・ブタジエン・ステレン共重合体)、ABS (アクリロニトリル・ブタジエン・ステレン共重合体)、AS (アクリロニトリル・ステレン共重合体)、EVA (エチレン・酢酸ビニル共重合体)、ACS (アクリロニトリル・塩素化ポリエチレン)、

ルタルカプト系等の錫系安定剤等；例えばトリエニルホスファイト、トリクロジルホスファイト、トライ (ノニルエニル) ホスファイト、モノアルキルジアリルホスファイト、等のキレーター；等を例挙することができ、これらの安定剤は一種または二種以上、通常、接着変化塩化ビニル樹脂 1.00 重量% に対して例えれば、約 2 ~ 約 8 重量% 配合される。

着色剤として、例えば、ステアリン酸パリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸銅、ステアリン酸アルミニウム、等の金属石けん系着色剤；例えば、低分子ポリエチレン、流動パラフィン、ステアリン酸、等の炭化水素系着色剤；例えば、メチレンビスアミド等の脂肪族アミド系着色剤；例えば、モンタン酸エチレングリコール、等のエスチル系着色剤；例えば、ステアリルアルコール、パルミチルアルコール、ラクリルアルコール、等の脂肪族アルコール系着色剤；等。

光吸收剤として、例えば、は化チタン、钛酸カ

ルシウム、酸化マグネシウム、クレー、カオリン、タルト、雲母、石こう、ガラス繊維、ガラスピース、炭化は焦炭、炭化けい素、等。

褐色調として、例えば、亞鉛等、比較的シリカ、カーボンプラフク、ベンガラ、モリブデン、赤、カドニウム黄、チタン黄、陳化クロム綠、群青、等の無機顔料；又例えば、ペーマネントレッド4R、ハンザイエロー-10G、ベンジンイエローGR、ペーマネントカーミンFB、フタロシアンブルー、フタロシアングリーン、等の有機顔料；等。

一ジーミーブチル一イヒドロキシベンゾエート、等の安息香酸系；例えば、エナルー2-シアンノ-3-ジフエニルアクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3-ジフエニルアクリレート、等のアクリル酸系；例えば、有機ニフケル化合物、ヒンダートアミン（商品名、チヌビン 146, 292, 622 等）等のその他の紫外線吸収剤；等。

抗酸化剤として、例えば、2,6-ジ-ヒ-ブチル-4-ヒドロキシ-3,5-ジ-ヒ-ブチルフェノール、ステアリルヒドロキシ-3,5-ジ-ヒ-ブチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ヒ-ブチルフェノール)、1,3,5-トリス(3,5-ジ-ヒ-ブチルフェノール)、2,4,6-トリメチルベンゼン、シベンジル等のフェノール系；例えば、ジラウリルチオジプロピオキート、ベンタエリスリトールテトラヒドロキシ-3,5-ジ-ヒ-ブチルフェノール等の硫黄系；等。

可塑剤として、例えば、フタル酸ジエチル、  
フタル酸一ローオクチル、フタル酸ジ-2-エ

2.2'.4.4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、  
 5-クロロ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、  
 等のベンゾフェノン系；例えば、2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-3(3'5'-ジ-1-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-1-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3'5'-ジ-1-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-5-ヒオキシチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3'5'-ジ-1-チルフェニル)ベンゾトリアゾール、等のベンゾトリアゾール系；  
 例えば、フェニルサルシレート、p-オクタチルフェニルサルシレート、1-ブチルフェニルサルシレート、等のサルチル酸系；例えば、レゾルシノールモノベンゾエート、2,4-ジ-1-ブチルフェニル3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヨーハキナデシル3,5-

チルヘキシル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジーロードデシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、等のフタル酸エステル系可塑剤；例えば、アジピン酸ジー-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジーローデシル、アジピン酸ジイソデシル、アセライン酸ジー-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジー-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、等の脂肪族二塩基酸エスチル系可塑剤；例えば、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリカレジール、等のリン酸エステル系可塑剤；例えば、エボキシ化大豆油、等のエボキシ系可塑剤；例えば、ステアリン酸ブチル、オレイン酸ブチル、等の脂肪酸エステル系可塑剤；その他、塩基化パラフィン、等；を示すことができ、これらの滑剤、充填剤、着色剤、紫外線吸収剤、抗酸化剤、可塑剤は、低吸光化塩化ビニル樹脂100重量部に対して、通常、一括または二種以上の配合で、例えば、それぞれ、約0.5～約5重量部、約5～約15

重量部、約0.1～約3重量部、約0.3～約5重量部、約0.3～約5重量部、0～約1.5重量部、が配合されるが、可塑剤の配合量は、基材の高分子の燃焼性、寸法安定性等を図るさせない観点から、後述変化塩化ビニル樹脂100重量部に対して、好ましくは約5重量部以下、特に好ましくは約2重量部以下がよい。

以上に述べた、塩素含有量60～70重量%、好ましくは63～66重量%、比粘度0.18～0.40、好ましくは0.20～0.27、の後述変化塩化ビニル樹脂を主成分とせる組成物は、例えば、リボンプレンダー、ヘンシエルミキサー等の公知の混合手段で製造することができ、次いで、押出法、カレンダー法、熱板成形法等の後述変化塩化ビニル樹脂組成物の加工に公知の成形法で、厚さ50～350μ、好ましくは100～350μ、特に好ましくは150～350μのシートに成形し、本発明の熱可塑性樹脂層体の基体とする。

該基体の厚さが50μ未満では、本発明の熱

可塑性樹脂層体に、特に高次の耐燃性を與与することが困難化して好ましくなく、また、該基体の厚さが350μを越えて過剰に厚くなると耐屈曲性・可塑性が低下するとともに経済的にも無駄で好ましくない。

本発明の熱可塑性樹脂層体の成形層を構成するフッ素系共重合樹脂フィルムとは、押出法、カレンダー法等の熔融成形法で成形し得るテトラフルオロエチレン含有の共重合樹脂のフィルムをいい、かかるフッ素系共重合樹脂として、例えば、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合樹脂(ETFE:旭硝子社製;商品名、アフロンCOP:等)、テトラフルオロエチレン・バーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合樹脂(PPA:三井フローレンケミカル社製;商品名、テフロンPPA-J:等)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロブロビレン共重合樹脂(FEP:ダイキン工業社製;商品名、ネオフロンFE P:等)、テトラフルオロエチレン・フルオロ(アルキルビニルエーテル)・フルオロオレフ

用を構成するフッ素系共重合樹脂フィルムは、5～40μの厚さが必要である。該フィルムの厚さが5μ未満では、熱可塑性樹脂層体の耐候性が低下する傾向を示すほかに、該フィルム自体の燃焼の困難化、耐汚染性等の性記が不十分になる傾向にあり好ましくなく、一方、該フィルムの厚さが40μを越えては、熱可塑性樹脂層体の燃焼性が低下する傾向を示すので好ましくなく、かかる観点から10～30μの厚さのものが好ましい。

接觸剤の種類としては、本発明の熱可塑性樹脂層体を構成する、前記せる、特定の後述変化塩化ビニル樹脂を主成分とする基体シートと表面層のフッ素系共重合樹脂フィルムとを強固に接合するものであれば、特に制限なく用いることができるが、接觸に際して基体シートに収縮等の変形等を与えるやすい高配接剤を有するホットミルトタイプ以外の接觸剤の使用が好ましい。

これら接觸剤の中でも、柔軟性、レベリング

イン共重合樹脂(EPE:三井フローレンケミカル社製;テフロンEPE-J:等)、等のそれぞれ单なる盛またはこれらの樹脂のブレンド樹脂を用いることができる。

上記のフッ素系共重合樹脂中、熔融成形性のみならず延伸性にも優れフィルムに成形しやすく、且つ入手も容易なETFEの使用が好ましく、特にエチレンとテトラフルオロエチレンのモル比が40:60～70:30のものがよい。

本発明で用いるフッ素系共重合樹脂フィルムには、フッ素系共重合樹脂以外に、並内・国外の一般化粧材等の製造の被覆材やコピーボードシート等の可塑性シート等の用途に応じ、適宜、前記した如き、充填用、溶色剤、安定剤、紫外線吸収剤等を含有することができる。また、必要に応じて、コロナ放電等によつて表面を改質し、本発明の熱可塑性樹脂層体を構成する接觸剤との密着性を向上させて使用することもできる。

前記せる本発明の熱可塑性樹脂層体の表面

性がよく被膜層体のエレが良好で作成しやすい；基体の軟化点温度以下の温度で硬化し基体の取締等の寸法変化を阻止することができる；被膜層が一般に  $1 \sim 5 \mu$  と少なく、且つ、被膜層量が加工品を曲げても割離が生じない強力な接着が得られる；等の性能を示す。特開昭55-69673号に記載の、アクリル樹脂第二液型接合剤である「特定のアクリル酸もしくはメタクリル酸又はそのエステルと、特定のアクリル酸もしくはメタアクリル酸のヒドロキシアルキルエステルとをモノマー単位として少くとも 80 質量%含む、散平均分子量が 3000 ～ 10000 で水酸基価が 50 ～ 60 のオリゴマー並びに前述多官能性ポリイソシアネートから成り、前記オリゴマー(i)と成配多官能性イソシアネート(ii)との組成比がオリゴマーの水酸基 1 当量に対し多官能性イソシアネート 0.5 ～ 1.5 反応当量である合成樹脂フィルム用接合剤」を使用する。特に被膜層として、

「(i)式



(式中、  $\text{R}^1$  は H 又は  $\text{CH}_3$  であり、  $\text{R}'$  は H 又はアルキル基である) のアクリル酸もしくは

アクリル樹脂、スプレー塗装方式、等の公知の方式を用いて被布され、表面層のフッ素系共重合樹脂フィルムと接着され、本発明の熱可塑性樹脂層体とすることができます。

#### 【実施例及び試験方法】

以下、実施例および比較例により本発明を更に詳細に説明する。

なお、熱可塑性樹脂層体の性能は次の試験方法を用いて評価した。

#### ① 難燃性

JIS K-6734に記載の加熱取締本試験法に準じ、熱可塑性樹脂層体より  $120 \times 120 \times 1.20$  mm の試験片を採取し、該樹脂層体の基体シート  $100 \times 100$  mm の正四角形を書き、これを恒温槽中で  $100^\circ\text{C}$ 、10 分間処理した後の収縮率を測定した。

#### ② 接着強度

JIS K-6854に記載の  $180^\circ\text{C}$  はく離試験法で、基体シートと表面層フィルムとが剥離するときの引張り荷重 ( $\text{kg}/25\text{cm}$ ) を測定した。

#### ③ 寸法安定性

メタクリル酸又はそのエステルと、六



(式中、  $\text{R}^2$  は H 又は  $\text{CH}_3$  であり、  $\text{R}'$  はアルキル基である) のアクリル酸もしくはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステルとをモノマーとして少なくとも 80 質量%含む、散平均分子量が 3000 ～ 10000 で水酸基価が 50 ～ 60 のオリゴマー並びに前述多官能性ポリイソシアネートから成り、前記オリゴマー(i)と成配多官能性イソシアネート(ii)との組成比がオリゴマーの水酸基 1 当量に対し多官能性イソシアネート 0.5 ～ 1.5 反応当量である合成樹脂フィルム用接合剤」を使用し、  $0 \sim 80^\circ\text{C}$  以下の温度で適用する。特に好ましいことが判つた。

上記のアクリル樹脂系第二液型接合剤は、通常、本発明の特定の被膜共重合塩化ビニル樹脂を主成分とする基体上に、ドクターナイフを用いるスプレーフラグ方式、ロールを用いるロールコーティング方式、

JIS-K-6734に記載の加熱取締本試験法に準じ、熱可塑性樹脂層体より  $120 \times 120 \times 1.20$  mm の試験片を採取し、該樹脂層体の基体シート  $100 \times 100$  mm の正四角形を書き、これを恒温槽中で  $100^\circ\text{C}$ 、10 分間処理した後の収縮率を測定した。

#### ④ 耐屈曲性

熱可塑性樹脂層体より  $50 \times 50 \times 1$  mm の試験片を採取し、  $10^\circ\text{C}$  の試験片を介しては試験片の  $180^\circ$  屈曲曲げ操作を 1000 回繰り返し、はく離曲率を観察し、はく離も発現もないとき○、若干はく離するが発現のないとき△、はく離するが発現のないとき△、はく離と共に発現するととき×、に等級づけ評価した。

#### ⑤ 耐汚染性

長さ  $100$  mm、間隔  $2.5$  mm の太さ  $1$  mm の本の縁を、黑色油性マーカーペンで熱可塑性樹脂層体試験片の基体シートに書き、10 分間放置したのち試験紙を被布して試取る操作を、

3回まで繰返してインキが基体シートに残る状態を観察し、3回目の拭取りでインキが全く残らないとき③、2回目の拭取りまでは全くインキが残らないとき○、1回目の拭取りでは全くインキが残らないとき△、△等級づけて評価した。

(上記の試験は、表面層フィルムに油性マーカーペンで文字等を書いたままロールシートに巻取る方式のコピーボードシートとして使用する際、表面層フィルムから基体シートへの該文字等の真移りによる汚染性を評価するものである。)

なお、表面層を形成する表面層として、次のアクリル樹脂系二液型接着剤を調製し用いた。

#### 実験例

滴下装置、攪拌機、恒温計及び遠隔地脚栓を用いた反応装置に、溶媒としてインプロパンノル100重量部、混合度調節剤としてヒードブッシュメルカプタン7重量部、を入れ攪拌の下に反応温度80°Cで、アクリル酸エチル・アクリ

ル塩酸共重合ビニル樹脂(以下、C-PVCと略称することがある)組成物からカレンダー法で作成した40~370μの厚さのシートを基体とした。また、表面層とした10~35μのフッ素系共重合樹脂フィルムは、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合樹脂(旭硝子製造;商品名、アフロンCOP)をTダイ押出機で作成したフィルムを用いた。なお、比較例1の塩化ビニル樹脂(以下、PVCと略称することがある)(菱日化学製造;商品名、ニカビニール)のシートは、塩化ビニル樹脂組成物の配合および加工条件に応じて得たものを使用し、比較例2のポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略称することがある)シートは市販品。

(三浸樹脂鉛錠;商品名、ダイヤホイル)を使用した。

基体と表面層の混合は、前記せらアクリル樹脂系二液型接着剤、即ちアクリル酸エチルオリゴマー(数平均分子量980、水酸基価195、粘度(25°C)10750cps)と多官能性イソシ

ル酸・アクリル酸2-ヒドロキシエチル・ノナクリル酸2-ヒドロキシエチルのそれそれが、5重量部・1重量部・54重量部・40重量部であるモノマー混合物、並びにラジカル発生剤としてベンゾイルペーパーオキサイド5重量部、を滴下装置から約4時間連続的に滴下し、滴下したのち更に反応温度80°Cで2時間反応を施した。かくして得られた樹脂を真空乾燥し固形分98%のオリゴマー(数平均分子量980、水酸基価195、粘度(25°C)10750cps)を得た。

上記のオリゴマーに、多官能性イソシアネートとしてコロネートHL(日本ポリクロレン樹脂、ヘキサメチレンジイソシアネート系)をOH/NCO=1/1の割合で混合し、樹脂分8.5重量部、粘度(25°C)400cps、の接着剤を調製した。

#### 実験例1~14および比較例1~6

実験例1~14および比較例1~6では、塗装含有量と比粘度が異

フネート(日本ポリクロレン樹脂;ヘキサメチレンジイソシアネート系;商品名、コロネートHL)とをOH/NCO=1/1の割合で混合した粘度(25°C)400cpsのものを、フィヤバー(#7)を用いて基体シート上に、塗装厚さが2μになるようにならべたのち、上記せるエチレン・テトラフルオロエチレン共重合樹脂フィルムを該基体上にゴムロールを使用し、圧着し、粘合せ、温度80°Cで1分間加熱し熱可塑性樹脂層体とした。

かくして得た熱可塑性樹脂層体を室温で7~2時間放置後、該層体の性能を試験した結果も合せて第1表に示した。

なお、実験例および比較例で、基体シートおよび表面層フィルムとして使用したもののは、次の如く成形したものである。

#### 1. [塩化ビニル樹脂組成物からの基体シート]

塩化ビニル樹脂(日本カーバイド鉛錠;商品名、ニカチップ)100重量部に対し

て、MBS 斜面り直量部または 10 直量部(三菱  
レイヨン社製:商品名、メタブレン C-10)、  
有機錠系安定剤 3 直量部(日進化成物製:商品  
名、TVS #8831)、ベンタエリスリトール・  
ステアリン酸エステル 1 直量部(理研ヒタミン  
社製:商品名、リケスター EW-100)、ステ  
アリン酸モノグリセライド 1 直量部(理研ヒタ  
ミン社製:商品名、リケマール S-100)、  
アクリル系加工助剤 0.5 直量部(三菱レイヨン  
社製:メタブレン P-551)、および硬化チ  
タン 1.2 直量部(石原産業機械:CR-60)、  
の樹脂組成物を約 2.5 kg、7.5 L ヘンシェルミ  
キサーに入れ、温度約 120 °C に達するまで高  
速回転で混合する。

次いで、1.00 L スパーミキサーに移し低速  
回転しながら温度約 60 °C にまで冷却し、混合  
を終えて取りだす。

成形は、ロール表面温度を 170 °C に設定し  
た 1.4 in × 2.8 in ロール間に、上記の方法で  
調製せる樹脂組成物を 4 kg を投入し 5 分間ロー

ルに巻きつけ子供混練し、既てロール表面温  
度を 180 °C に設定した逆しカレンダーロール  
(8 in × 1.6 in) に通し所定の厚さの基体  
シートを得た。

#### II. [塩化ビニル樹脂組成物からの基体シート]

前記 I 項に記載した塩化ビニル樹脂  
(C-PVC) の代りに、塩化ビニル樹脂 (PVC)  
を使用する以外は、同じ方法で樹脂組成物を得  
たのち成形して、所定の厚さの基体シートを得  
た。

#### III. [エチレン・テトラフルオロエチレン共重合 樹脂からの表面層フィルム]

バレル温度を約 290 ~ 約 310 °C に設定し  
た 4.0 in × T ダイ押出機でアフロン COP を押出  
し所定の厚さの表面層フィルムを得たのち、苯  
系溶剤に面する表面をコロナ放電処理した。

第 1 表

列	表													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<b>〔基体シート〕</b>														
使用樹脂	C-PVC	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
基底含有量(重量%)	60	63	65	66	70	65	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
比 重	0.9	0.26	0.23	0.21	0.18	0.23	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
厚 度 (μ)	150	✓	✓	✓	✓	✓	80	100	250	330	150	✓	✓	✓
使用MBS樹脂(重量%)	10	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>〔表面層フィルム〕</b>														
厚 度 (μ)	20	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	10	15	25	35
<b>〔試験結果〕</b>														
耐候性	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
耐候性度 (g/25m)	685	720	1000	1020	850	520	880	1070	1030	895	990	1080	1070	705
寸法安定性	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
吸湿率 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
燃 焼 性 (等級)	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0
耐 烟 性 (等級)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐 水 性 (等級)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表 1 表(1)

例	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
〔基体シート〕						
使用樹脂	PVC	PET	C-PVC	—	—	—
塩素含有量(重量%)	57.6	—	58	72	65	—
比粘度	—	—	0.42	0.17	0.23	—
厚さ(μ)	150	150	—	—	40	370
併用MBS樹脂(重量%)	10	0	10	10	10	10
〔表面層フィルム〕						
厚さ(μ)	20	—	—	—	—	—
〔試験結果〕						
難燃性						
接着強度(1/25m)	320	500	380	460	480	990
寸法安定性						
収縮率(%)	15	0	0	0	7	0
耐熱性(等級)	×	×	×	V-0	×	V-0
耐屈曲性(等級)	◎	×	◎	×	◎	△
耐汚染性(等級)	△	△	○	△	○	○

## 〔発明の効果〕

表1表から明らかのように、塩化ビニル樹脂を三成分とするシートを基体とした比較例1の熱可塑性樹脂層層体、およびポリエチレンテレフタレートシートを基体とした比較例2のものと、本発明に係る実施例1～14の熱可塑性樹脂層層体との性能を比較すると、本発明の特定の塩基性塩化ビニル樹脂を主成分とするシートを基体とした熱可塑性樹脂層層体は、いづれも比較例1および2のものでは得られないV-2規格V-2以上の高い難燃性を示した。

更に、本発明に係るものは、接着強度に優れるほかに、寸法安定性、耐屈曲性、基体シートの耐汚染性、を同時に満足する性能を示した。また、本発明に係るものは、化粧合板等に使用する被覆材料用として基体シートに模様を印刷した際では、繊細な模様が意図どおり美しく印刷され、商品価値の格段に優れたものが得られた。

一方、塩素含有量の低い比較例3のものは、

難燃性、接着強度、寸法安定性、等に劣り；塩素含有量が過剰である比較例4のものでは、接着強度、耐屈曲性、耐汚染性が劣るほかに、熱可塑性樹脂層層体としての耐候性に劣り；基体シートが40μと厚すぎる比較例5のものでは、難燃性、接着強度、寸法安定性、等に劣り；基体シートが370μと厚すぎる比較例6のものでは、耐屈曲性等に劣った。

なお、本発明に係る熱可塑性樹脂層層体中で、各に、実施例2～4、および実施例8～12のものは、化粧合板、エレベータ内壁、机天板、白板、等の被覆材、またはコピーボードシート等の可塑性シートとして使用したとき、従来の熱可塑性樹脂層層体では得られない性能を発揮した。

以下に本発明を要約する。

(1) 塩素含有量6.0～7.0重量%、比粘度0.18～0.40の基塩基性塩化ビニル樹脂を主成分とする厚さ50～350μのシートを基体とし、該基体上に表面層として厚さ5～40μのフ

次系共立合樹脂フィルムを、接着剤層を介して接着してなることを特徴とする熱可塑性樹脂複層体。

② 塩基性炭化ビニル樹脂が、塩素含有量 6.3% - 6.6% 重量%、比粘度 0.20 - 0.27 のもので、

(3) シートが、MBS、ABS および AS よりなる群

から選ばれた一組または二組以上の樹脂を、改  
善共化化ビニル樹脂100重量部に対して5  
~20重量部を含有するものである前記試験項  
に記載の熱可塑性樹脂樹脂体。

(4) シートが、120-350μの厚さのもので  
ある場合、(1)項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

(5) フッ素系共重合樹脂フィルムの樹脂が、エチレン-オクタフルオロエチレン共重合樹脂では

る前記第1項に記載の免可塑性樹脂被覆体。  
一ノ共通金剛質スライスが、1.0~3

16 フジエネ共同合規社の規約  
の厚さのものである前記(1)項に記載の無可

性由新校用体。

(7) 接触剤及の遮離剤が、90℃以下の硬化温度

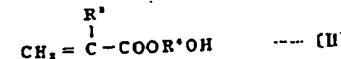
6

111



(式中、R<sup>1</sup>はH又はCH<sub>3</sub>であり、R<sup>2</sup>はH又はアルキル基である)のアクリルはもしくはメタクリル又はそのエステルと、

六



(式中、 $R^3$  は  $H$  又は  $CH_3$  であり、 $R^4$  はアルキレン基である) のアタリル酸もしくはメタリル酸のヒドロキアルキルエステルとをモノマー単位として少くとも 8.0 莫量を含む共重合体、並びに、

(ii) 多官能性ポリイソシアネートから成る合成樹脂フィルム用接着剤である前記(1)項に記載の多官能性樹脂接着剤。

監修出版人 日本カーバイド工業株式会社